

# PVAc Latex 접착제의 열적특성

권재범 · 이내우 · 강돈오\* · 설수덕\*

부경대학교 안전공학과 · \*동아대학교 화학공학과

## 1. 서 론

고분자물질의 용도는 다양하다. 그러나, 열에 약한 것이 고분자물질의 가장 큰 단점으로서 이러한 열화현상은 피하거나 예방되어야 할 과제이다. 이런 과정을 제거하거나 지연시키는 작업 즉, 안정화가 필요하다. 따라서 공중합물질을 제조하는 과정은 안정화에 큰 영향을 미치고, 특히 유리전이온도나 기계적 강도를 높이기 위하여는 공중합에 의한 조성변화가 필요하다. 그 외에 형태학적 입자나 오염물질들도 안정화에 영향을 미치고, 고분자의 입체규칙도 역시 안정화에 영향을 미친다.<sup>1, 4)</sup>

보호콜로이드로 Polyvinyl alcohol을 사용한 PVAc Latex는 일반적인 고분자 혼합과 공중합의 물성과는 달리 Latex 내부물질인 Polyvinyl acetate의 특성과 외부에 존재하는 Polyvinyl alcohol의 보호 콜로이드의 물성을 가진 접착제로서 재료에서 요구되는 자원의 고도이용, 재료의 고부가 가치화 및 무공해성 등의 관점으로부터 주목을 받고 있다.

이러한 PVAc 라텍스 물질의 열적특성을 정확하게 조사함으로써 용도개발에 활용하기 위하여 DSC(시차주사열량계)로 얻은 곡선의 모양에 따라 반응기구의 특성치인 분해반응정수, 활성화에너지, 반응차수 및 빈도계수를 결정할 수 있으며 이러한 특성치는 고분자물질의 열화메카니즘<sup>5)</sup>이나 열안전성<sup>6)</sup> 결정에 중요한 역할을 한다. 따라서 본 연구에서는 Kissinger법<sup>7)</sup>과 DSC법을 이용한 열분석 결과로부터 PVAc Latex의 활성화에너지를 구함으로서 제품의 열적특성에 대한 내용과 IR분석, Pyrolysis분석을 통하여 제품의 성상을 조사하고자 하였다.

## 2. 실 험

### 2-1. 시 약

중합에 사용된 Vinyl acetate(VAc)은 Aldrich 1급 시약을 20% 가성소다 수용액으로 3회 세척한 후 감압증류하여 사용하였다. 개시제로는 ammonium persulfate(APS)를 Junsei의 1급 시약을, 보호 콜로이드는 Kuraray사의 Polyvinyl acetate(PVAc)를 정제없이 사용하였다. 중합에 사용된 물은 탈 이온수(deionized water)를 사용하였다.

### 2-2. 중합장치

중합에 사용된 반응기는 용량 1L의 pyrex 상하분리형 5구 플라스크로서, 교반기는

스텐 재질의 날개가 paddle형을 사용하였고, 회전속도조절 모터는 회전속도가 500rpm 까지 조절되는 것을 사용하였다. 반응온도 조절을 위해 0°C~100°C 까지 조절이 가능한 물중탕을 사용하였고, 온도계는 일반 알콜 온도계를 사용하였다. 증발에 의한 단량체나 물의 손실을 방지하기 위해 환류 냉각기를 설치하고, 교반기의 축부분은 실리콘 오일을 사용하여 밀폐하였다.

### 2-3. 중합방법

반응기에서 polyvinyl alcohol(PVA)을 85°C에서 1시간 정도 녹여 용액상태로 만든후, vinyl acetate(VAc)와 APS를 개시제로 반응의 핵(seed)를 만든 후, 5시간동안 연속적으로 투입하여, seed를 성장시키고 동일온도에서 60분간 숙성하여 polyvinyl acetate homopolymer를 중합하였다. 동일한 방법으로 보호콜로이드인 PVA 함량변화에 따라 공중합체 에멀전을 제조하였다.

### 2-4. 열분석

열분석실험에 사용된 DSC(시차주사열량계:Differential Scanning Calorimeter)는 일본 Shimzu제 model TA-50이다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. Polyvinyl acetate 고형분함량 변화

본 실험에서는 물성과 성능을 고려하여 고형분함량을 40~64%까지 사용하였다. 그리고 이 함량에 따라 Kissinger법과 DSC법에 의해서 각각의 활성화에너지를 구하였다.

Kissinger법으로 고형분함량 40, 48, 56, 64% 농도변화에 따른 활성화에너지는 28.1, 29.8, 35.8, 36.0%kcal/mol로 나타났다. 고형분함량이 높을수록 활성화에너지는 높게 나타났다으나, 56%와 64%와의 차이는 약 0.2%정도가 났다.

DSC법으로 구한 활성화에너지는 17.2, 18.4, 21.9, 22.0kcal/mol로서 Kissinger법에 의한 값보다는 조금 낮게 나타났지만, 그 순서는 두 방법이 동일한 경향으로 나타났다.

Kissinger법과 DSC법에 의해서 얻어진 결과 고형분함량이 높을수록 열적인 안전성은 고형분함량이 높은 순서대로 나타난다는 것을 알 수 있었다. 고형분함량이 높을수록 그 성질이 딱딱해짐에 따라, 그 열적인 안전성이 높다고 생각되어진다. 여기에서 얻어진 활성화에너지는 Table 1과 2에 비교하였다.

### 3-2. Polyvinyl alcohol 보호콜로이드 함량 변화

Polyvinyl alcohol은 중합시에 응집물생성을 최소화시키고 전환율을 향상시키기 위해 보호콜로이드로 사용되는데, 그 함량비율에 따라 제품의 성상이 변하기도 한다. 본 실험에서는 물성과 성능을 고려하여 보호콜로이드 함량을 단량체 무게에 대하여 5%~20wt%로 변화시켜 사용하였다. 그리고 이 함량별로 시료를 Kissinger법과 DSC법에

따라 각각의 활성화에너지를 계산하였다. Kissinger법으로 얻어진 활성화 에너지는 보호콜로이드로서 PVA가 증가할수록 활성화에너지는 증가하였다. 이중 PVA의 농도가 15wt%일때 45.8kcal/mol로서 가장 큰 활성화에너지 값을 나타내었으며, PVA의 양이 20wt%일때 오히려 활성화에너지는 29kcal/mol로서 줄어들었다.

DSC법에 의한 활성화에너지는 각각의 보호 콜로이드 함량비율에 따라 16.7%, 16.5%, 24.8%, 14.7%로 나타났는데, 보호콜로이드 함량에 따라 활성화에너지 값들은 차이가 낮지만 Kissinger법과 DSC법에 대한 에너지 순서에 대한 경향을 동일하였다.

이상에서 얻어진 활성화에너지는 Table 1과 2에 비교하였다.

### 3-3. 활성화에너지의 비교

고분자물질의 고형분 함량변화에 따른 활성화에너지의 변화상태를 조사하기 위하여 40, 48, 56, 64% 농도에 대하여 Kissinger법과 DSC법으로 실험한 결과를 Table 1에 나타내었다. 이 결과에 의하면 Kissinger법에 의한 활성화에너지가 DSC법에 의한 활성화에너지 보다 크게 나타났으나 그 순서는 동일하게 나타났다. 그리고 고형분함량이 높을수록 열적인 안정성은 함량이 높은 순서대로 나타난다는 것을 알수 있었다. 고형분 함량이 높을수록 그 성질이 딱딱해짐으로, 그 열적 안정성이 높다고 생각되어진다.

중합시에 보호콜로이드의 첨가비율에 따른 활성화에너지의 변화상태를 조사하기 위하여 Kissinger법과 DSC법으로 실험한 결과를 Table 2에 나타내었다. 여기에서 보호콜로이드 첨가량을 단량체에 대해 5, 10, 15, 20wt%로 하여 가열율을 4, 8, 12, 16, 20°C/min로 변화시켜서 얻은 결과이다. 이 결과에 의하면 Kissinger법과 DSC법에 의한 활성화에너지 값들은 차이가 있지만, 에너지 순서에 대한 경향은 동일하였다. 그리고, 보호콜로이드의 함량이 증가하면 활성화에너지가 커지는 것을 알수가 있다. 이는 보호콜로이드의 함량이 증가함에 따라 중합물질 입자의 열적 안정성에 관여하는 것으로 보인다. 그러나 보호콜로이드 양이 15%를 초과할때는 오히려 열적 안정성이 떨어졌다.

Table 1. Comparison of activation energies(kcal/mol) by solid content.

Analysis method	Solid content(%)				
	40	48	56	64	
Kissinger	28.1	29.8	35.8	36.0	
DSC	4°C	16.3	20.9	24.2	23.5
	8°C	16.5	17.7	20.4	21.9
	12°C	14.8	14.7	22.3	22.9
	16°C	19.4	16.1	22.3	18.5
	20°C	18.9	22.7	20.6	22.9
	Avg.	17.2	18.4	21.9	22.0

Table 2. Comparison of activation energies(kcal/mol) by PVA content.

Analysis method	PVA(wt%/monomer)				
	5	10	15	20	
Kissinger	42.3	41.6	45.8	29.0	
DSC	4°C	21.8	15.9	29.5	14.6
	8°C	23.9	17.3	25.6	12.5
	12°C	11.2	15.7	19.5	16.1
	16°C	11.8	17.2	24.7	17.7
	20°C	15.0	18.7	24.7	12.8
	Ave.	16.7	16.5	24.8	14.7

#### 4. 결론

보호콜로이드인 비닐알콜의 존재하에서 비닐아세테이트를 공중합하여 PVAc 중합체 에멀전을 제조함에 있어, 고형분함량과, 보호콜로이드의 함량변화에 따른 열적특성을 Kissinger 법과 DSC법으로 조사하고, 그 활성화에너지를 비교한 결과는 다음과 같다.

1) 고형분 함량이 40, 48, 56, 64%으로 변함에 따라 Kissinger법과 DSC법으로 분석한 분해 활성화에너지의 값은 Kissinger법일때 28.1~36kcal/mol이었으며, DSC법일때는 17.2~22.0kcal/mol로 나타났으나, 56%일때와 64%일때의 활성화 에너지는 큰차이가 없었다.

2) 보호콜로이드 함량이 단량체에 대해 5, 10, 15, 20wt%로 변함에 따라 Kissinger법과 DSC법으로 분석한 열분해 활성화에너지는 고형분함량 변화와 마찬가지로 Kissinger법이 DSC법보다 대체로 높게 나타났으나 그 값들의 순서는 일정하게 나타났으며, 15wt%일 때가 가장 높은 활성화 에너지를 나타내었다.

3) Kissinger법이 대체로 DSC법보다 높은 활성화에너지를 나타냈으나 그 값들의 순서는 일정하게 나타났다.

#### 참고문헌

- 1) Hawfeins, W. L., Polymer Stabilization, John Wiley & Sons, 1972.
- 2) Jellinek, H. H. G., Aspects of Degradation and Stabilization of Polymer, Elsevier, 1978.
- 3) Schnabel, W., Polymer Degradation, Hanser, 1981.
- 4) Grassier, N. and Scott, G., Polymer Degradation and Stabilization, Cambridge University Press, 1985.
- 5) Friedman, H. L., U.S. Dept. Comm., Office Tech. Serv. PB Rept., 145, 182, 1959.
- 6) Reich, L. and Levi, D. W., Makromol. Chem., 66, 102, 1963.
- 7) Kissinger, H. E., Anal. Chem., 21, 1702, 1957.